

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

HAYASHI, K. et al.

Atty. Ref.: 330-241

Serial No. 09/981,237

Group:

Filed: October 17, 2001

Examiner:

For: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF GLASS MOLDED  
ARTICLE, OPTICAL ELEMENT PRODUCED BY THE  
PROCESS, AND METHOD OF TREATING GLASS

\* \* \* \* \*

November 1, 2001

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2000-322765	Japan	23/10/2000

Respectfully submitted,

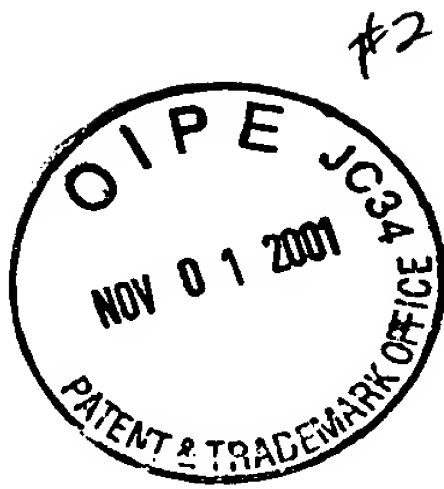
**NIXON & VANDERHYE P.C.**

By:

Arthur R. Crawford

Reg. No. 25,327

ARC:pfc  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100



(Translation)

PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: 23 October 2000

Application Number: 2000-322765

Applicant(s): HOYA CORPORATION

October 2, 2001

Kozo Oikawa  
Commissioner,  
Patent Office (sealed)

Issuance No. 2001-3089883

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

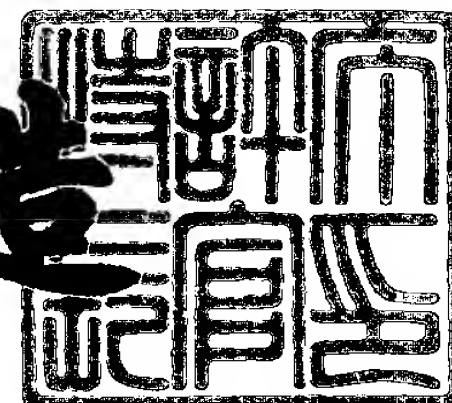
出 願 年 月  
Date of Application: 2000年10月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-322765

出 願 人  
Applicant(s): ホーヤ株式会社

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3089883

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1735

【提出日】 平成12年10月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B21K 23/00

【発明の名称】 ガラス成形品の製造方法、その方法で得られた光学素子  
およびガラスの処理方法

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 林 和孝

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 俵山 博匡

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 鄒 学禄

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 川副 博司

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

    【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

    【識別番号】 100080850

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006976

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス成形品の製造方法、その方法で得られた光学素子およびガラスの処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加熱されたガラスを非酸化性雰囲気中でプレス成形して成形品を作製するガラス成形品の製造方法において、

$\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{TiO}_2$ の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含むガラスをプレス成形してガラス成形品を作製し、次いで前記ガラス成形品を酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とするガラス成形品の製造方法。

【請求項 2】 ガラスが $\text{P}_2\text{O}_5$ を含むものである請求項 1 に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 3】 熱処理における雰囲気が乾燥雰囲気である請求項 1 または 2 に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 4】 ガラスをそのガラス転移温度以下の温度で熱処理を行う請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 5】 成形予備体に成形されたガラスを再加熱してプレス成形する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 6】 プレス成形が、ガラスに成形型成形面の形状を転写して最終製品形状に成形する精密プレス成形である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 7】 ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $540^\circ\text{C}$  以下のガラスをプレス成形する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 8】 屈折率 ( $n_d$ ) が 1.6 以上で、かつアッペ数 ( $v_d$ ) が 33 以下の光学ガラスからなるガラス成形品を作製する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 9】 モル%表示で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  12 ～ 50%、 $\text{WO}_3$  2 ～ 45%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0 ～ 25%、 $\text{TiO}_2$  0 ～ 22%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0 ～ 30%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0 ～ 33%、 $\text{K}_2\text{O}$  0 ～ 25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 ～ 23%、 $\text{BaO}$  0 ～ 25% および  $\text{ZnO}$  0 ～ 20% を含み、かつ  $\text{WO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の合計含有量が 45%

以下のガラスからなる成形品を作製する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 1 0】 モル％表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$  2 ～ 3 0 % および  $\text{Na}_2\text{O}$  2 ～ 3 3 % を含むガラスからなる成形品を作製する請求項 9 に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 1 1】 モル％表示で、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  5 ～ 2 5 %、 $\text{TiO}_2$  1 ～ 2 2 %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 . 5 ～ 2 3 % および  $\text{BaO}$  1 ～ 2 5 % を含み、かつアルカリ金属酸化物の合計含有量が 4 5 % 以下で、アルカリ土類金属酸化物と  $\text{ZnO}$  の合計含有量が 3 5 % 以下であるガラスからなる成形品を作製する請求項 9 または 1 0 に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 1 2】 ガラスが  $\text{Li}_2\text{O}$  9 ～ 3 0 モル％を含むものである請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のガラス成形品の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたことを特徴とする光学素子。

【請求項 1 4】  $\text{WO}_3$  および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の少なくとも一方の酸化物を含む着色ガラスを酸化性乾燥雰囲気中において熱処理して脱色することを特徴とするガラスの処理方法。

【請求項 1 5】  $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  および  $\text{TiO}_2$  の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含むガラスを非酸化性雰囲気中において熱処理して着色することを特徴とするガラスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス成形品の製造方法、その方法で得られた光学素子およびガラスの処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、プレス成形後に脱色処理を施して透明なガラス成形品を効率よく製造する方法、この製造方法により得られた光学素子、およびガラス、特に光学ガラスを着脱色する処理方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

近年、非球面レンズなどのガラス光学素子を量産する技術として、光学ガラスからなるガラス素材を、目的とする光学素子の反転形状の転写成形面を有する成形型によりプレス成形し、プレス成形後の研削、研磨加工なしに高精度の光学素子を製造する精密プレス成形技術が注目を浴びている。この精密プレス成形では、転写成形面が高温下において酸化しないように、窒素などの非酸化性雰囲気中においてプレス成形が行われている。

## 【0003】

一方、同じ光学ガラスの分野において、可逆的脱着色可能なガラスが求められている。ガラス中にFeやCoなどの遷移金属イオンや、硫化カドミウムや金・銀などのコロイド、さらには、硫化物などを添加することがよく行われているが、この方法では、ガラスを着色することしかできず、一旦着色したガラスを無色透明にすることはできない。可逆的な着色度の制御が可能なガラスとしては、塩化銀を添加したいわゆるフォトクロミックガラスが知られている。このガラスは微粒子をガラス中に多数分散、析出させたものである。

## 【0004】

ところで、上記精密プレス成形に適したガラスとして $P_2O_5-WO_3$ 系ガラスがあり、このガラスは高屈折率高分散特性を示す光学ガラスとしても利用価値の高いものである。しかしながら、精密プレス成形によって $P_2O_5-WO_3$ 系ガラスからなるレンズなどの光学素子を作製する際、プレス前には透明であったガラスがプレス後に着色してしまい、光学素子としての透明性が低下するという問題があった。精密プレス成形用ガラス素材が無色透明であっても、精密プレス成形によってガラス成形品が着色するという問題は、 $P_2O_5-WO_3$ 系ガラスだけではなく、 $P_2O_5-Nb_2O_5$ 系ガラスや $P_2O_5-TiO_2$ 系ガラスにおいても生じる。

## 【0005】

一方、可逆的脱着色が可能なフォトクロミックガラスは、多数の微粒子がガラス中に分散、析出しているため、光散乱が生じ、特に高い均質度が要求される用途には不適な場合があるといった問題があった。



これらの問題はいずれも、ガラスの着色度を制御することにより、解決することができる。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、透明なガラス成形品、特に高い透過率を有する精密プレス成形品を効率よく製造する方法、この製造方法で得られた光学素子、およびガラス、特に光学ガラスを効果的に着脱色する処理方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、精密プレス成形時に  $P_2O_5-WO_3$  系ガラス、 $P_2O_5-Nb_2O_5$  系ガラス、 $P_2O_5-TiO_2$  系ガラスが着色するのは、ガラスが高温状態にあるプレス時に非酸化性雰囲気に曝されることにより、ガラス中の W イオン、Nb イオン、Ti イオンが還元されること、したがって、 $P_2O_5-WO_3$  系ガラス、 $P_2O_5-Nb_2O_5$  系ガラス、 $P_2O_5-TiO_2$  系ガラスを高温下で非酸化性雰囲気（より顕著な変化は還元性雰囲気）に曝すことにより、ガラスが着色すること、逆に、高温状態で酸化性雰囲気に曝すことにより W イオン、Nb イオン、Ti イオンが酸化され、着色度を減少することができ、さらには上記のように着色したガラスを脱色することができること、そして、このように、単にガラスを加熱するだけでは、着色度の制御は困難であり、該着色度は加熱時にガラスが曝される雰囲気の酸化還元性によって大きく左右されることを見出した。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 加熱されたガラスを非酸化性雰囲気中でプレス成形して成形品を作製するガラス成形品の製造方法において、

$WO_3$ 、 $Nb_2O_5$  および  $TiO_2$  の中から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含むガラスをプレス成形してガラス成形品を作製し、次いで前記ガラス成形品を酸

化性雰囲気中で熱処理することを特徴とするガラス成形品の製造方法、

(2) 上記製造方法で得られたことを特徴とする光学素子、

(3)  $W O_3$  および  $N b_2 O_5$  の少なくとも一方の酸化物を含む着色ガラスを酸化性乾燥雰囲気中において熱処理して脱色することを特徴とするガラスの処理方法、

(4)  $W O_3$ 、 $N b_2 O_5$  および  $T i O_2$  の中から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含むガラスを非酸化性雰囲気中において熱処理して着色することを特徴とするガラスの処理方法、

を提供するものである。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明のガラス成形品の製造方法および本発明のガラスの処理方法における着脱色の機構について説明する。

高屈折高分散特性を示す  $W O_3$  含有のリン酸系光学ガラスの着色ならびに脱色(褪色)現象は、以下のような機構により生じると考えられる。着色度の異なる上記組成系のガラスについて電子スピン共鳴吸収測定を行ったところ、着色度が高くなるのに従い、 $W^{5+}$  センターに帰属されるシグナルとガラス中の陽イオンによる電子トラップに帰属されるシグナルが増大することが確認され、着色の直接の原因がこれらの還元種の生成によることが判明した。したがって、着色度を増加させるにはガラス中の  $W$  イオンを還元すればよく、着色度を減少させるには  $W$  イオンを酸化させればよい。このような機構による脱着色は可逆的なものである。 $N b$  イオン、 $T i$  イオンによる着脱色現象も同様の機構によるものと考えられる。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明は、溶融状態のガラスではなく、ガラス成形品、光学素子のように少なくとも軟化点以下まで冷却されたガラス成形体の着色度を制御するものである。溶融状態のガラスであれば溶融雰囲気の酸素分圧を調整することにより、比較的短時間でガラスの着脱色を行うことができるが、ガラス成形体の着色度を変化させるために酸化還元反応の担体として酸素を用いると、ガラス中の酸素イオンの

拡散係数が非常に小さいため、膨大な時間がかかる。そのため、酸化還元反応の担体としてガラス中での拡散係数が大きい水素イオンを用いることが好ましい。水素イオンを担体とすることにより、ガラス内部まで迅速に着脱色することが可能となる。特に、リン酸塩ガラスは、ガラス中における水素イオンの拡散係数が極めて大きいので、他のガラスに比べ水素イオンを担体とした酸化還元法により適している。

## 【 0 0 1 1 】

着色処理は、非酸化性雰囲気中においてガラスを加熱することによって行うことができる。上記のように水素イオンを担体とした酸化還元反応は処理時間を短縮することができる上で好ましい。したがって、上記の非酸化性雰囲気としては、窒素ガス雰囲気や不活性ガス雰囲気あるいはこれら非酸化性雰囲気に水蒸気を加えたもの、水素ガス雰囲気などの還元性雰囲気などが好ましい。これらの雰囲気により着色処理時間を短縮することができる。水分含有の非酸化性雰囲気には水素ガス雰囲気よりも取扱が容易であるという特徴があり、水素ガス雰囲気には着色スピードが大きく、短時間で着色できるという特徴がある。このような熱処理によって、ガラス表面での還元反応がガラス中へと波及し、例えば数mm厚のガラス全体を迅速に着色することができる。

## 【 0 0 1 2 】

一方、着色度を減少させる処理、例えば脱色処理では、ガラス内部の水素イオンをガラス外へと $\text{H}_2\text{O}$ の形で脱離させることによって迅速な脱色を行うことができる。例えば、着色ガラスを大気中などの酸化性雰囲気下で加熱することによりガラスを脱色し、無色透明のガラスを得ることができる。酸化性雰囲気としては、酸素ガスまたは酸素ガスを含む混合ガス、例えば大気などを挙げることができる。脱色などの着色度を減少させる処理の場合も、水素イオンの移動によってガラス全体の着色度を迅速に変化させることができる。リン酸塩ガラスは水素イオンの拡散係数が大きいので、このような処理方法に適している。なお、ガラスの着色度を減少させる処理では、上記雰囲気中の水蒸気分圧を $10^4\text{Pa}$ 以下とすることが、脱色処理を迅速に行う上から好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

着色、脱色ともより高温で処理することによって処理スピードを大きくすることができる。しかし、加熱処理による変形を低減するために、着色、脱色処理とも加熱温度をガラスの軟化点以下とすることが望ましい。さらに形状変化を避ける上から、加熱温度をガラス転移温度 $T_g$ 以下とすることが好ましく、精密プレス成形品や光学素子のように高精度の形状精度が要求される用途においては、形状精度が維持される温度範囲で加熱することが好ましく、そのため加熱温度を「ガラス転移温度 $T_g - 25^\circ\text{C}$ 」以下とすることがより好ましく、「ガラス転移温度 $T_g - 30^\circ\text{C}$ 」以下とすることがさらに好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

次に、本発明のガラスの成形品の製造方法であるプレス成形された成形品を脱色して透明なガラス成形品を得る方法について説明する。

プレス成形の際の高温酸化からプレス成形型成形面を守るため、プレス雰囲気窒素ガス雰囲気や他の不活性ガス雰囲気などの非酸化性雰囲気とする方法が広く採用されており、ガラス成形品をそのまま研削、研磨加工なしに光学素子などの最終製品とすることができる精密プレス成形ではほとんど上記の雰囲気中でプレス成形が行われている。このようなプレス成形はガラス転移温度よりも高温で行われることから、先に説明したような機構によってガラス中の陽イオンが還元され、ガラスの着色がおきてしまう。レンズなどの光学素子では、ガラス成形品の高い透明性が求められているので、プレス成形品の脱色処理が必要になる。本発明においては、成形品の脱色は、大気中などの酸化性雰囲気中でガラス成形品を加熱処理することにより行われ、特に、乾燥雰囲気中で加熱処理することが好ましい。雰囲気中の水蒸気分圧を $10^4\text{Pa}$ 以下とすることがより好ましい。加熱温度は変形を防止するため、ガラス転移温度以下とすることが好ましく、「ガラス転移温度 $-25^\circ\text{C}$ 」以下とすることがより好ましく、「ガラス転移温度 $-30^\circ\text{C}$ 」以下とすることがさらに好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

このような本発明のガラス成形品の製造方法においては、以下に示すガラスを用いることができる。なお、精密プレス成形では、被成形ガラス素材の粘度が $10^6 \sim 10^{12}$ ポアズ ( $10^5 \sim 10^{11}\text{Pa}\cdot\text{S}$ ) の状態で成形する。

前述のように、ガラス中の拡散速度の大きな水素イオンを酸化還元反応の担体とすることによって、迅速なガラスの着脱色が可能になる。リン酸塩ガラスは水素イオンの拡散係数が大きなガラスであり、このような着脱色に適している。さらに、ガラス中のWイオン、Nbイオン、Tiイオンの酸化還元によって着色度が増加するため、本発明の方法は $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ を含有するガラスに適用される。なお、好適なガラスはリン酸塩ガラスであるが、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ のうち少なくとも1種の酸化物を含むシリケートガラスにも本発明を適用し、着色した成形品を脱色して無色透明にすることができる。

## 【 0 0 1 6 】

高品質の $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 系ガラスは、高屈折率高分散特性を有する光学ガラスとして用いることができる。これらの光学ガラスとしては、屈折率( $n_d$ )が1.6以上で、かつアッベ数( $\nu_d$ )が33以下の光学恒数を有することが好ましく、 $n_d$ が1.6~1.9、 $\nu_d$ が21~33であることがより好ましく、 $n_d$ が1.65~1.86、 $\nu_d$ が22~32.5であることがより好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

また精密プレス成形用ガラスとしては、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 系ガラスとも、ガラス転移温度( $T_g$ )が540℃以下であることが好ましく、530℃以下であることがより好ましく、515℃以下であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

先に説明した $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 系ガラスに、本発明は好適に適用される。特に $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系ガラスは、高屈折率高分散特性を備えた光学ガラスとしても好適なものであるが、高屈折率高分散特性に加え、精密プレス成形用ガラスとして要求される低融点特性を満たす組成としては、モル%表示で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  12~50%、 $\text{WO}_3$  2~45%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0~25%、 $\text{TiO}_2$  0~22%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~30%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~33%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~23%、 $\text{BaO}$  0~25% および $\text{ZnO}$  0~20%を含み、かつ $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の合計含有量が45%



以下のガラスが好適である。

【 0 0 1 9 】

$P_2O_5$ は、ガラスの網目構造形成物であるとともに、水素イオンの拡散速度を大きくして着脱色スピードを向上させるための必須成分である。含有量を12モル%未満とすると失透傾向が増大しガラスになりにくくなるおそれがあるし、50モル%を超えると $WO_3$ などの成分を導入することが難しくなるとともに、ガラス転移温度が上昇し、屈折率 $n_d$ の低下、アッベ数 $v_d$ が増加する原因となる。したがって、 $P_2O_5$ の含有量は12～50モル%とすることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

$WO_3$ も必須成分であり、環境への負荷が大きな $PbO$ を使用せずに、ガラスに低融点かつ高屈折率高分散特性を付与するための有効な成分である。また、酸化還元によってガラスを着脱色する成分でもある。 $WO_3$ はアルカリ金属酸化物のようにガラス転移温度や屈伏点を低下させ、屈折率を大きくする働きをするとともに、プレス成形時のガラスと成形型の濡れ性を抑制する働きを有し、ガラスの型離れを良好にする。 $WO_3$ の含有量が2モル%未満では、ガラス転移温度や屈伏点が上昇し、精密プレス成形時にガラスが発泡しやすくなる上、効果的な着色ができなくなるおそれがある。一方、 $WO_3$ の含有量が45モル%を超えると高温におけるガラスの粘性が低くなり、精密プレス成形用プリフォームの作製が難しくなる場合がある。したがって、 $WO_3$ の含有量は2～45モル%とすることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

$Nb_2O_5$ は $PbO$ を使用せず、ガラスに高屈折率高分散特性を付与することができる任意成分である。しかし、含有量が25モル%を超えるとガラス転移温度や屈伏点が高くなるとともに、ガラスの安定性、高温溶解性が低下する原因となる上、精密プレス成形時にガラスが発泡しやすくなる。この $Nb_2O_5$ も $WO_3$ と同様、ガラスの着色原因となる成分であり、着脱色処理の対象成分となる。したがって、 $Nb_2O_5$ の含有量は0～25モル%とすることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

このように、 $WO_3$ 、 $Nb_2O_5$ は、可逆的な着脱色を発現させる成分であるが

、それらの合計含有量が45モル%を超えると、脱色が困難になる。また、ガラスを着色する場合においては、 $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の合計含有量を15モル%以上とすることが好ましい。

## 【0023】

$\text{TiO}_2$ は屈折率、分散をともに高め、耐失透性を向上させる成分であるが、22モル%を超えるとガラスの耐失透性が急激に悪化し、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度が急上昇する。この $\text{TiO}_2$ も、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と同様、ガラスの着色原因となる成分であり、着脱色処理の対象成分となる。したがって、 $\text{TiO}_2$ は0～22モル%の範囲で加えることができる。

## 【0024】

$\text{Li}_2\text{O}$ はガラスの耐失透性を向上させるとともに、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度を低下させ、ガラスの高温溶融性を向上させる成分であるが、その含有量が30モル%を超えると、ガラスの安定性が低下するとともに、高屈折率高分散特性が得られにくくなる。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量を0～30モル%とすることが好ましい。

## 【0025】

$\text{Na}_2\text{O}$ もガラスの耐失透性を向上させるとともに、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度を低下させ、ガラスの高温溶融性を向上させる成分であるが、その含有量が33%モルを超えると、ガラスの安定性が低下するとともに、高屈折率高分散特性が得られにくくなる。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量を0～33モル%とすることが好ましい。

## 【0026】

$\text{K}_2\text{O}$ もガラスの耐失透性を向上させるとともに、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度を低下させ、ガラスの高温溶融性を向上させる成分である。しかしその含有量が25モル%を超えると、ガラスの安定性が低下するとともに、高屈折率高分散特性が得られにくくなる。したがって、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量を0～25モル%とすることが好ましい。

## 【0027】

$\text{B}_2\text{O}_3$ は、ガラス溶融性の向上、均質化に非常に有効な成分であり、少量の添

加によりガラス内部のOHの結合性を変え、プレス成形時のガラスの発泡を抑制する成分である。しかしその含有量が23モル%を超えるとガラスが不安定になりやすい。したがって、 $B_2O_3$ の含有量は、0～23モル%とすることが好ましい。

## 【0028】

BaOはガラスの屈折率を高め、耐失透性を向上させるとともに、液相温度を低下させる働きをする成分である。また多量の $WO_3$ を含むガラスではガラスの非可逆的な着色を抑える働きをする成分であるが、その含有量が25モル%を超えると、ガラスが不安定になり、化学的耐久性が悪化する場合がある。したがって、BaOの含有量は、0～25モル%とすることが好ましい。

## 【0029】

ZnOはガラスの屈折率、分散を高め、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度を低下させる成分である。しかし、その含有量が20モル%を超えるとガラスの耐失透性が低下し、液相温度が高くなるおそれがある。したがって、ZnOは、0～20モル%の範囲で加えることができる。

上記好ましい組成範囲において、より好ましい組成は、 $Li_2O$ の含有量が2～30モル%、 $Na_2O$ の含有量が2～33モル%のものである。

## 【0030】

さらに $Li_2O$ を2～30モル%、 $Na_2O$ を2～33モル%含む上記組成範囲において、より好ましい組成範囲は、モル%表示で、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $TiO_2$  1～22%および $B_2O_3$  0.5～23%を含み、かつアルカリ金属酸化物の合計含有量が45%以下で、アルカリ土類金属酸化物とZnOの合計含有量が35%以下のものである。上記組成範囲において、さらに好ましい組成は、モル%表示で、 $P_2O_5$  14～45%、 $WO_3$  5～40%、 $Nb_2O_5$  5～23%、 $TiO_2$  1～15%、 $Li_2O$  5～27%、 $Na_2O$  2～33%、 $K_2O$  0～15%、 $B_2O_3$  0.5～15%、BaO 0～23%およびZnO 0～17%であり、この範囲内にあって、特に好ましい第1の組成及び第2の組成は次のとおりである。

## 【0031】



まず、第1の組成は、モル％表示で、 $P_2O_5$  17～30％、 $WO_3$  5～25％、 $Nb_2O_5$  5～23％、 $TiO_2$  1～9％、 $Li_2O$  5～22％、 $Na_2O$  4～22％、 $K_2O$  1～7％、 $B_2O_3$  1～10％、 $BaO$  2～23％、 $ZnO$  1～10％および $Sb_2O_3$  0～1％を含むものである。この第1の組成のうち、上記成分の合計含有量が98モル％以上のものがより好ましく、99モル％以上のものがさらに好ましく、100モル％のものが特に好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

一方、第2の組成は、モル％表示で、 $P_2O_5$  17～30％、 $WO_3$  5～25％、 $Nb_2O_5$  5～23％、 $TiO_2$  1～9％、 $Li_2O$  5～22％、 $Na_2O$  5～33％、 $B_2O_3$  1～10％、 $BaO$  0～23％および $Sb_2O_3$  0～1％である。この第2の組成のうち、上記成分の合計含有量が98モル％以上のものがより好ましく、99モル％以上のものがさらに好ましく、100モル％のものが特に好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

上記第1の組成および第2の組成が、本発明の目的を達成し、かつ屈折率（ $n_d$ ）が1.6以上で、かつアッベ数（ $v_d$ ）が33以下の高屈折率高分散特性と、ガラス転移温度540℃以下という精密プレス成形に好適な低融点特性を兼ね備えた、ガラスとしても安定した光学ガラスを得る上で最も好ましいものである。

## 【 0 0 3 4 】

上記成分の他、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TeO_2$ 、 $Cs_2O$ 、 $As_2O_3$ などを任意成分として加えることもできる。その場合、各任意成分の含有量を、モル％表示で、 $SiO_2$  0～5％、 $MgO$  0～25％、 $CaO$  0～25％、 $SrO$  0～25％、 $Al_2O_3$  0～5％、 $Y_2O_3$  0～5％、 $La_2O_3$  0～6％、 $Gd_2O_3$  0～6％、 $ZrO_2$  0～6％、 $Ta_2O_5$  0～6％、 $Bi_2O_3$  0～6％、 $TeO_2$  0～6％、 $Cs_2O$  0～6％および $As_2O_3$  0～1％とすることが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

なお、本発明において使用するガラスでは、ガラスの安定性向上、高屈折率高分散特性を得るため、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の合計含有量を45モル%以下とすることが好ましく、10～45モル%とすることがより好ましく、12～43モル%とすることがさらに好ましい。

上記いずれの好ましい組成範囲においても、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量を9モル%以上とすることが望ましく、10モル%以上とすることがさらに望ましい。

#### 【0036】

本発明においてガラスを着色する場合、着色（特に可逆的な着色）に寄与する $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の合計含有量を15モル%以上とすることが好ましく、 $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{TiO}_2$ の合計含有量を25モル%以上とすることが好ましい。

#### 【0037】

また上記好ましい組成範囲として説明していない $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系ガラスにおいても、精密プレス成形に好適なガラスとするため、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量を9～30モル%とすることが望ましく、10～30モル%とすることがさらに望ましい。

#### 【0038】

さらに、本発明のガラス成形品の製造方法は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ および $\text{As}_2\text{O}_3$ の含有量がそれぞれ2000ppm以下のガラスを使用したガラス成形品の製造に好適であり、 $\text{As}_2\text{O}_3$ の含有量が200ppm以下のガラスを使用したガラス成形品の製造により好適であり、 $\text{As}_2\text{O}_3$ を含まずかつ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の含有量が1000ppm以下のガラスを使用したガラス成形品の製造にさらに好適であり、 $\text{As}_2\text{O}_3$ を含まずかつ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の含有量が500ppm以下のガラスを使用したガラス成形品の製造に特に好適である。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ および $\text{As}_2\text{O}_3$ は清澄剤としてガラスに添加されるが、強力な酸化剤なのでWイオン、Nbイオン、Tiイオンの還元を防ぐ働きをする。しかし、環境への配慮から $\text{As}_2\text{O}_3$ 含まないまたは含んでいても低含有量のガラスが望まれており、このようなガラスは精密プレス成形時にガラス中のWイオン、Nbイオン、Tiイオンが還元され、着色されやすい。

#### 【0039】

本発明はまた、このような本発明のガラス成形品の製造方法により得られた、

脱色されてなる光学素子を提供すると共に、 $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の少なくとも一方の酸化物を含む着色ガラスを、酸化性雰囲気中において熱処理して脱色するガラスの処理方法、および $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{TiO}_2$ の中から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含むガラスを、非酸化性雰囲気中において熱処理して着色するガラスの処理方法をも提供する。

上記ガラスの処理方法は、特に $\text{P}_2\text{O}_5$ を含むガラスに対して適用するのが好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

なお、本発明においては、熱処理時の雰囲気との局所的な接触、局所的な加熱などによって、着色度を局所的に変化させることも可能であり、このような処理方法を用いることによって、所望の着色パターンや着色度の分布を形成することができる。この方法によって、記録すべき情報に対応した所望のパターンをガラスに記録し、前記情報をガラスに記憶させることもできる。したがって、上記ガラス体を光記憶材料に用いることができる。

また着色度に応じて屈折率も僅かに変化することから、GRINレンズなどの屈折率分布型光学素子を作製することもできる。

#### 【 0 0 4 1 】

本発明において、タングステン含有のリン酸系ガラスはハロゲン化金属微粒子などの微粒子が分散されているフォトクロミックガラスのように、光散乱源となる微粒子を含まないので、光の散乱損失がフォトクロミックガラスと比べて極めて低く、低損失の光学素子を作製することができる。

#### 【 0 0 4 2 】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、本実施例において着脱色処理を行ったガラスの組成、光学特性、熱的特性を表1、表2、表3および表4に示す。これらのガラスはいずれも光学ガラスであって、精密プレス成形に適したものである。

#### 【 0 0 4 3 】

## 実施例 1

表 1 に示した組成 1 ( $P_2O_5$  22.8 モル%、 $WO_3$  15.2 モル%、 $Nb_2O_5$  15.9 モル%、 $Li_2O$  10.1 モル%、 $Na_2O$  9.7 モル%、 $K_2O$  2.5 モル%、 $BaO$  16.2 モル%、 $B_2O_3$  7.6 モル%) のガラスを、1100℃で溶融・作製した。徐冷後におけるこのガラスの色は、淡黄色であった。このガラスは表 1 に示した諸物性を有している。このガラスを、冷間加工により、厚さ 2 mm の板状に成形した後、窒素ガス雰囲気中において、560℃で熱処理を行った。熱処理時間が長くなるのに伴い、周辺部より黒紫色に着色し始め、数十分で全体が着色した。図 1 に、透過率スペクトルの熱処理時間による変化を示す。図 1 から分るように、熱処理時間を調節することにより、最小透過率を 62% まで制御することができた。

表 1 ～表 4 に示した組成 2 ～21 についても、窒素ガス雰囲気中において熱処理を行うことによってガラスを着色することができた。

## 【0044】

なお、本実施例では窒素ガス雰囲気中で熱処理を行ったが、窒素ガスの代りに水素ガス、水素ガスと窒素ガスの混合ガス、水素ガスと不活性ガスの混合ガスなどの非酸化性ガスや還元性ガスを用いても着色を行うことができた。さらに、上記雰囲気中に水蒸気を加えることによっても着色処理を行うことができた。

なお、上記熱処理によるガラス組成の変化は見られなかった。

## 【0045】

## 実施例 2

窒素ガス雰囲気中において 36 分間、熱処理され着色した実施例 1 のガラスを、大気中、480℃において熱処理した。図 2 に大気中における熱処理による透過率スペクトルの変化を示した。熱処理時間が長くなるのに従い、黒紫色に着色したガラスの色が薄くなった。4 時間後にはほぼ無色となった。

実施例 1 の着色処理が施された組成 2 ～21 のガラスについても、大気中において同様の熱処理を行うことにより、着色度を減少させ、ガラスを脱色し、透明にすることができた。なお、上記熱処理によるガラス組成の変化は見られなかった。このように熱処理の雰囲気を変えることによって、ガラスの可逆的な着脱色

を行うことができる。

【 0 0 4 6 】

実施例 3

モル%で  $P_2O_5$  23.9%、 $WO_3$  19.8%、 $Nb_2O_5$  14.8%、 $TiO_2$  4.9%、 $Li_2O$  15.2%、 $Na_2O$  5.8%、 $K_2O$  2.5%、 $BaO$  11.1%、 $B_2O_3$  2.5%の組成のガラスを、1100℃で溶融・作製した。得られたガラスの色は、黒青色であった。このガラスを冷間加工により、厚さ2mmの板状に成形した後、大気中で515℃において熱処理を行った。熱処理時間が長くなるのに従い、ガラスの黒青色の着色が薄くなった。図3に大気中における熱処理による透過率スペクトルの変化を示した。図3から明らかなように、6時間までの熱処理を行うことにより、最低透過率を64%～80%の間で制御することができた。

なお、上記熱処理によるガラス組成の変化は見られなかった。

【 0 0 4 7 】

実施例 4

モル%で  $P_2O_5$  24.0%、 $WO_3$  11.0%、 $Nb_2O_5$  19.0%、 $TiO_2$  5.0%、 $Li_2O$  12.0%、 $Na_2O$  9.0%、 $K_2O$  2.0%、 $ZnO$  7.0%、 $BaO$  8.0%、 $B_2O_3$  3.0%の組成16のガラスを熱間成形して直径10mm、高さ6mm程度の楕円球状とし、これを冷却してプリフォームとした。このプリフォームは無色透明であった。そして窒素ガス雰囲気中においてこのプリフォームを再加熱するとともにSiC製の成形型を使用して直径約17mmの凸メニスカスレンズを精密プレス成形した。成形後のガラスは黒色に着色していた。この成形品を、ガラス転移温度よりも約30℃低い、480℃において大気中で熱処理を行ったところ、ガラス成形品は脱色され、無色透明な凸メニスカスレンズを得ることができた。この熱処理による成形品の形状変化は見られず、成形品の形状精度は維持されていた。

【 0 0 4 8 】

なお、プレス成形時にガラスと成形型の融着を防止するため、表面にカーボン膜を形成したプリフォームを使用することもできる。カーボン膜付プリフォーム

を使用した場合、精密プレス成形後、成形品の表面にはカーボン膜が残留しているが、上記大気中または酸化性雰囲気中の熱処理によって残留カーボン膜を酸化、除去することもできる。

同様にして、組成 1 ～ 1 5、1 7 ～ 2 1 のガラスについても精密プレス成形によって凸メニスカスレンズを成形し、大気中、ガラス転移温度よりも約 3 0 ℃ 低い温度で熱処理を行い、無色透明な凸メニスカスレンズを得ることができた。

#### 【 0 0 4 9 】

上記組成 1 ～ 2 1 に  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を加え、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の含有量が 1 0 0 p p m、2 0 0 p p m、5 0 0 p p m、1 0 0 0 p p m であるガラスを用いて、同様のプレス成形を行い、得られた成形品を大気中で熱処理することによって無色透明な光学素子を作ることができた。

なお、作製可能なガラス成形品は凸メニスカスレンズに限らず、また球面レンズ、非球面レンズを問わず、その他形状の無色透明なレンズも作製することができる。

#### 【 0 0 5 0 】

##### 実施例 5

表 1 ～ 表 4 に示す組成 1 ～ 2 1 のガラスからなる無色の板状ガラス表面に金属アルミニウム製のマスクを所望のパターン形状に成膜し、水蒸気分圧を高くした還元雰囲気中で加熱することにより、マスク開口部に対応するパターン形状に着色することができた。また、組成 1 ～ 2 1 のガラスからなる着色した板状ガラス表面に金属アルミニウム製のマスクを所望のパターン形状に成膜し、大気中で加熱することにより、マスク開口部に対応するパターン形状に退色した領域を設けることができた。

#### 【 0 0 5 1 】

上記処理は、マスクを用いて着色度の異なる領域を形成したが、その他局所的な加熱、例えば局所的なレーザー光照射などによっても加熱された部分のみ、着色度を変化させることができた。

#### 【 0 0 5 2 】

このように、着色パターンを描くことが可能であることから、記憶させるべき



情報に応じた着色パターンをガラスに記録し、前記着色パターンから記録された情報を読み取ることもできる。したがって、上記ガラスは光記憶材料として使用することができ、前述の着色、脱色方法は光記憶材料への情報書込み、情報消去に応用することもできる。

## 【 0 0 5 3 】

さらに上記着色、脱色処理は酸化還元反応の担体の拡散によって進行するから、熱処理時間を調整する方法などによって表面からの深さ方向に着色度の分布を設けることもできる。また熱処理時にガラス中に温度分布を設けることによって着色度の分布を設けることもできる。

また、着色度の変化によって屈折率が僅かに変化することから、屈折率変化を利用した光記憶への応用、着色度分布を設けることによって屈折率分布を有する GRIN レンズなどの屈折率分布型光学素子を作製することもできる。

## 【 0 0 5 4 】

なお、ガラス全体を着色させたい場合には、上記実施例で説明した非酸化性雰囲気中でプレス成形することにより、着色したガラス成形体を得ることもできる。このガラス成形体を用いて適宜、局所的な着脱色処理、着色度分布を形成するなどして上記光記憶材料や屈折率分布型光学素子を作製することもできる。

実施例 1 ～ 5 と同様、着色、脱色のスピードは異なるが、 $TiO_2$  を含むシリケートガラスでも同様の効果を得ることができた。 $TiO_2$  以外でも、 $WO_3$ 、 $Nb_2O_5$  を含むシリケートガラスでも同様の効果が得られると考えられる。

## 【 0 0 5 5 】

【表 1】

表 1

組成	1	2	3	4	5
$P_2O_5$	22.8	23.6	18.1	25.0	23.0
$WO_3$	15.2	15.7	20.6	6.0	17.5
$Nb_2O_5$	15.9	16.5	16.2	23.0	17.5
(A)	31.1	32.2	36.8	29.0	35.0
$TiO_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(B)	31.1	32.2	36.8	29.0	35.0
$Li_2O$	10.1	13.1	12.9	12.0	12.0
$Na_2O$	9.7	7.4	7.3	10.0	9.0
$K_2O$	2.5	2.6	2.6	3.0	2.0
(C)	22.3	23.1	22.8	25.0	23.0
$ZnO$	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0
$BaO$	16.2	16.7	16.5	16.0	8.0
(D)	16.2	16.7	16.5	16.0	14.0
$B_2O_3$	7.6	4.4	5.8	5.0	5.0
$GeO_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Ta_2O_5$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$T_g$ (°C)	511	510	493	516	486
$n_d$	1.80963	1.81467	1.85328	1.82159	1.83865
$\nu_d$	26.6	26.4	24.8	25.6	24.1

【 0 0 5 6 】



【表 2】

表 2

組成	6	7	8	9	1 0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.0	22.4	24.2	20.0	24.0
WO <sub>3</sub>	34.2	13.0	20.0	10.0	12.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.5	18.6	15.0	20.0	18.0
(A)	47.7	21.6	35.0	30.0	30.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	5.2	5.0	5.0	5.0
(B)	47.7	26.8	40.0	35.0	35.0
Li <sub>2</sub> O	0.0	12.5	15.3	12.0	12.0
Na <sub>2</sub> O	13.7	13.0	5.8	10.0	9.0
K <sub>2</sub> O	14.2	2.6	2.5	3.0	2.0
(C)	21.5	28.1	23.6	25.0	23.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
BaO	0.0	11.2	10.8	15.0	10.0
(D)	0.0	11.2	10.8	15.0	15.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	1.5	1.4	5.0	3.0
GeO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
T <sub>g</sub> (°C)	539	510	515	508	503
n <sub>d</sub>	1.80025	1.84764	1.85023	1.85952	1.84264
ν <sub>d</sub>	23.3	23.6	23.3	23.7	23.7

【 0 0 5 7 】

【表 3】

表 3

組成	11	12	13	14	15
$P_2O_5$	24.0	24.0	24.0	23.6	15.0
$WO_3$	11.0	12.0	12.0	20.8	17.7
$Nb_2O_5$	19.0	18.0	18.0	4.7	3.5
(A)	30.0	30.0	30.0	25.5	21.2
$TiO_2$	5.0	4.5	5.0	3.4	7.7
(B)	35.0	34.5	35.0	28.9	28.9
$Li_2O$	9.0	12.0	16.0	0.0	0.0
$Na_2O$	12.0	7.0	10.0	22.1	19.7
$K_2O$	2.0	2.0	2.0	5.5	1.0
(C)	23.0	21.0	28.0	27.6	20.7
$ZnO$	7.0	6.5	5.0	0.0	0.0
$BaO$	8.0	11.0	5.0	4.5	4.0
(D)	15.0	17.5	10.0	4.5	4.0
$B_2O_3$	3.0	3.0	3.0	4.9	22.0
$GeO_2$	0.0	0.0	0.0	10.5	9.4
$Ta_2O_5$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$T_g$ (°C)	507	508	486	494	479
$n_d$	1.84817	1.85050	1.84151	1.70266	1.72277
$\nu_d$	23.27	23.7	23.3	32.3	26.5

【 0 0 5 8 】

【表 4】

表 4

組成	1 6	17	18	19	20	21
$P_2O_5$	24.0	13.6	16.5	14.8	20.7	27.1
$WO_3$	11.0	16.6	23.0	18.7	31.5	16.4
$Nb_2O_5$	19.0	6.0	6.4	5.1	9.7	7.4
(A)	30.0	22.6	29.4	23.8	41.2	23.8
$TiO_2$	5.0	9.4	10.1	20.9	6.0	2.7
(B)	35.0	32.0	39.5	44.7	47.2	36.5
$Li_2O$	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.5
$Na_2O$	9.0	20.2	21.7	20.7	25.8	28.9
$K_2O$	2.0	17.0	4.0	1.1	4.8	0.0
(C)	23.0	37.2	25.7	21.8	30.6	41.4
$ZnO$	7.0	0.0	6.6	0.0	0.0	0.0
$BaO$	8.0	2.5	0.0	4.2	0.0	0.0
(D)	15.0	2.5	6.6	4.2	0.0	0.0
$B_2O_3$	3.0	9.9	6.7	4.7	0.0	5.0
$GeO_2$	0.0	4.8	5.0	9.8	0.0	0.0
$Ta_2O_5$	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$T_g$ (°C)	507	404	494	532	511	435
$n_d$	1.84521	1.70035	1.79765	1.84190	1.82682	1.69127
$\nu_d$	23.3	29.1	23.7	22.7	22.3	31.27

【 0 0 5 9 】

(注)

表 1 ～ 表 4 において、(A) は、 $WO_3$  と  $Nb_2O_5$  との合計含有量、(B) は、 $WO_3$  と  $Nb_2O_5$  と  $TiO_2$  との合計含有量、(C) は、 $Li_2O$  と  $Nb_2O_5$  と  $K_2O$  との合計含有量、(D) は、 $ZnO$  と  $BaO$  との合計含有量を示す。なお、各成分および合計含有量はモル％表示である。

また、 $T_g$  はガラス転移温度、 $n_d$  は屈折率、 $\nu_d$  はアッベ数を示す。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 含有のガラス、特にリン酸系ガラスの着色度を制御する方法を提供することができる。

特に、高屈折率高分散特性を有し、光学ガラスとして有用な上記ガラスを非酸化性雰囲気中でプレス成形することによって生じるガラスの着色を極めて簡便な方法により脱色することができ、無色透明なガラス成形品を作製することができる。精密プレス成形において、成形型寿命やガラスと成形型の融着防止の上から非酸化性雰囲気中でのプレス成形が有効な方法である。そのため、上記ガラスを非酸化性雰囲気中で加熱することは避けられず、得られたガラス成形品が着色してしまうが、本発明によれば着色ガラスを脱色できるので、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 含有のガラス、特にリン酸系ガラスの精密プレス成形において問題であった成形品着色の問題を解決することができる。

#### 【0061】

さらに、本発明によれば、ガラスの局所的な熱処理や熱処理時の局所的な雰囲気との接触によってガラスの着色度を局所的に変化させることもできるので、所望の着色パターンや着色度分布をガラスに形成することができる。このような方法によってガラスを光記憶材料として用いることもできる。さらに着色度分布に応じて屈折率分布も生じるので、ガラス中に所望の着色度分布を設けることにより屈折率分布型光学素子を作製することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

ガラスを、窒素雰囲気中において熱処理した際の熱処理時間と透過率との関係の1例を示すスペクトル図である。

##### 【図2】

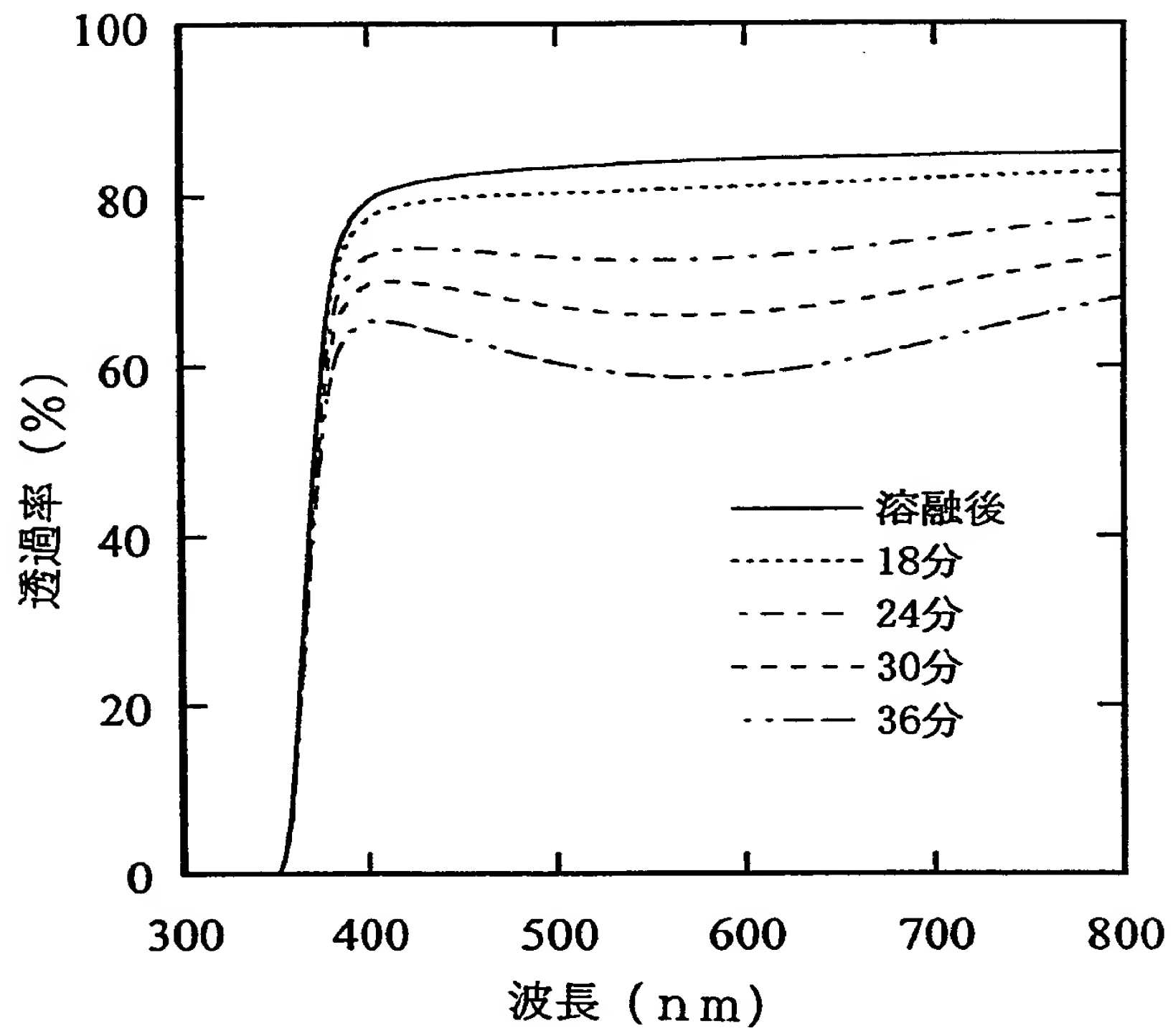
着色したガラスを、大気中において熱処理した際の熱処理時間と透過率との関係の1例を示すスペクトル図である。

##### 【図3】

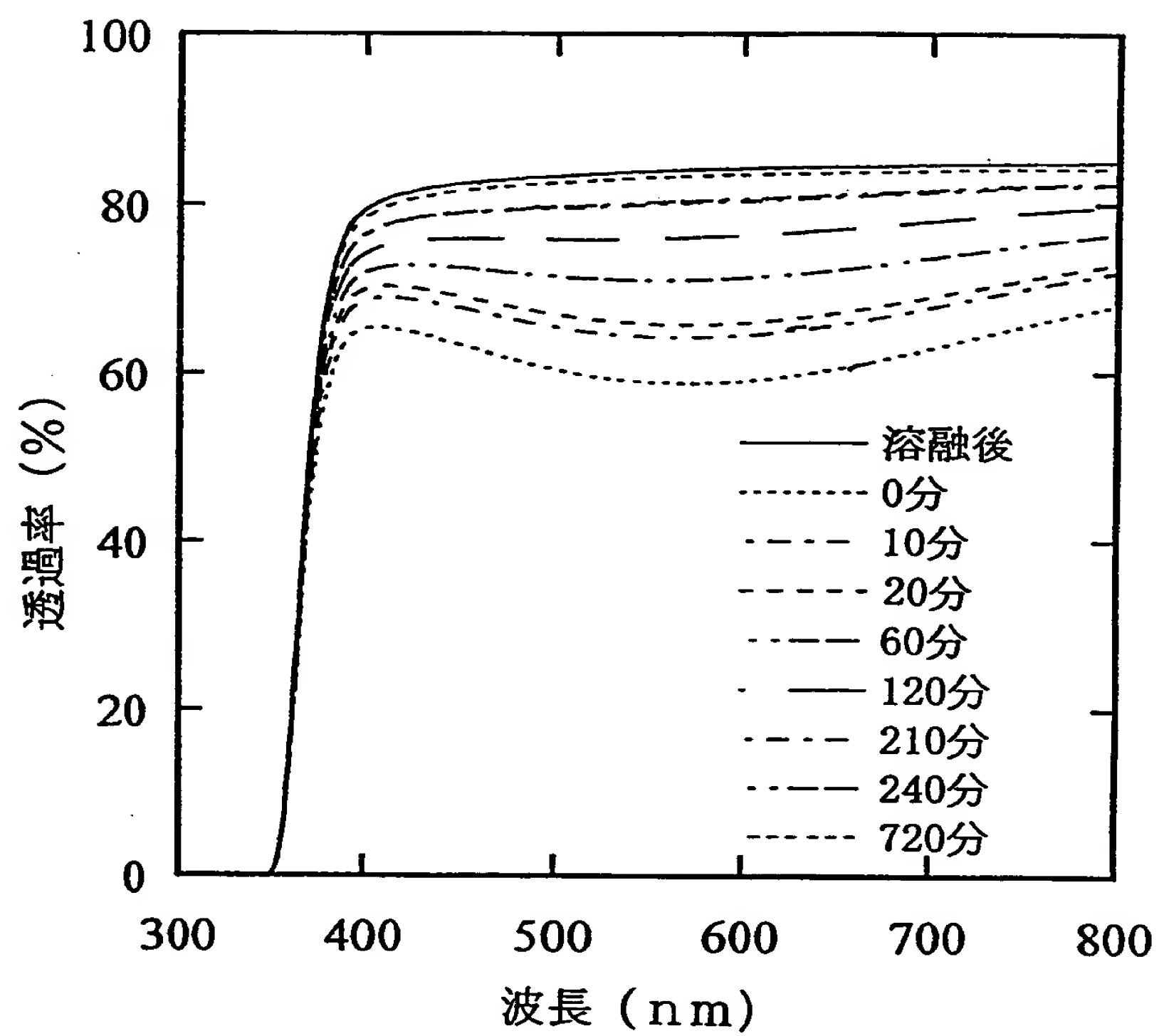
熔融時に着色したガラスを、大気中において熱処理した際の熱処理時間と透過率との関係の1例を示すスペクトル図である。

【書類名】 図面

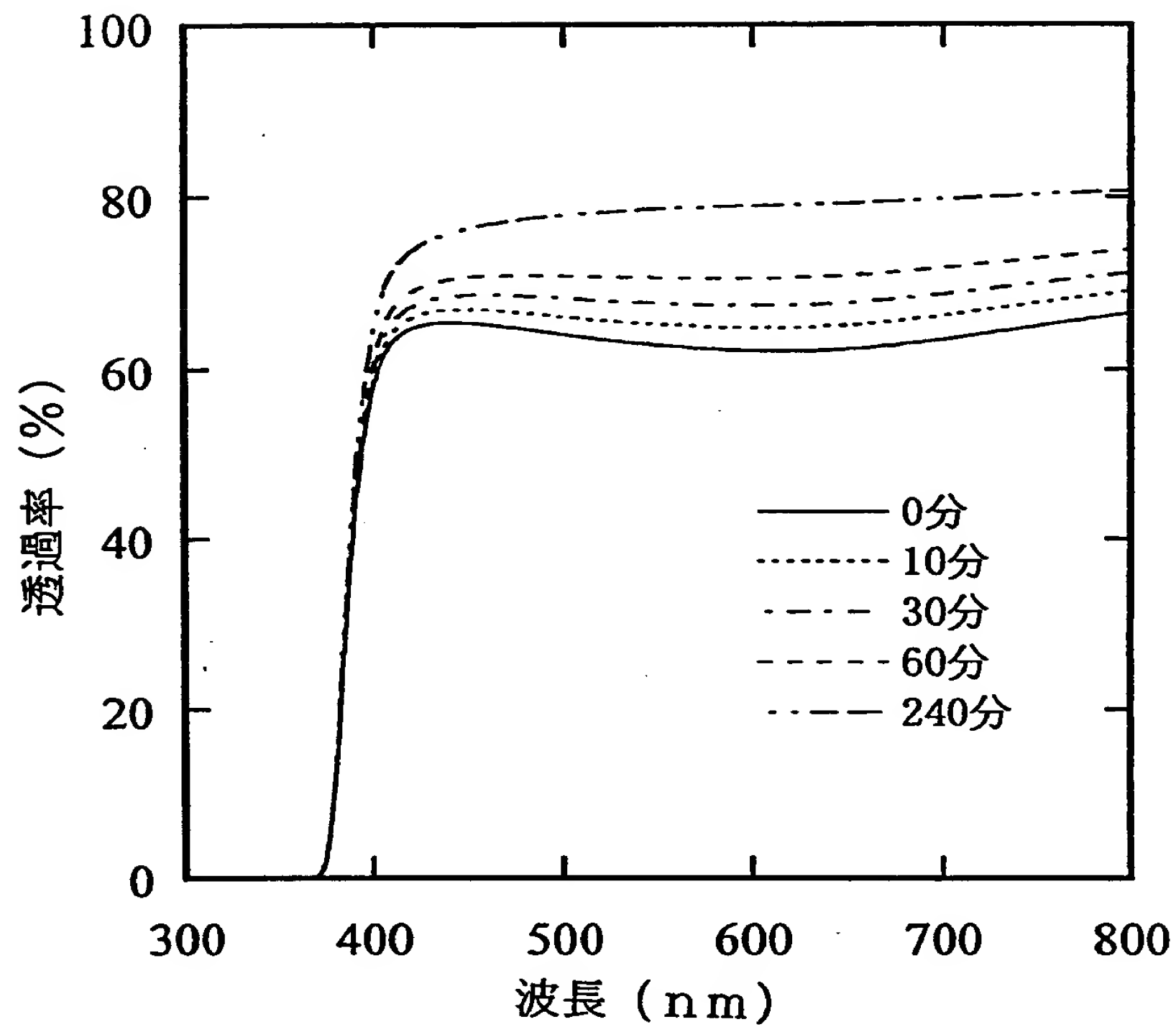
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い透過率を有する精密プレス成形品を製造する方法、および光学ガラスを着脱色する処理方法を提供する。

【解決手段】  $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{TiO}_2$ の中から選ばれる少なくとも1種を含むプレス成形品を、酸化性雰囲気中で熱処理してガラス成形品を製造する方法、 $\text{WO}_3$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の少なくとも一方を含む着色ガラスを、酸化性雰囲気中において熱処理して脱色するガラスの処理方法、並びに $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{TiO}_2$ の中から選ばれる少なくとも1種を含むガラスを、非酸化性雰囲気中において熱処理して脱色するガラスの処理方法である。

【選択図】 なし



特 2 0 0 0 - 3 2 2 7 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 1 3 2 6 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号  
氏 名 ホーヤ株式会社